

EDN: WQOPVI

УДК 678.686

Ю. С. КОЧЕРГИН^а, В. В. ЗОЛОТАРЁВА^а, Н. А. НЕДОЛЯ^б^а ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского», Российская Федерация, Донецкая Народная Республика, г. Донецк; ^б Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского СО РАН, Российская Федерация, г. Иркутск

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДИ[1-(2-ГЛИЦИДИЛОКСИЭТОКСИ) ЭТИЛОВЫМ] ЭФИРОМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Аннотация. В широком интервале концентраций исследовано влияние ди[1-(2-глицидилоксиэтокси) этилового] эфира полиэтиленгликоля с разным содержанием этиленгликоля на физико-механические и адгезионные свойства композиционных материалов на основе промышленной эпоксидной смолы ЭД-20. Установлено, что температура стеклования монотонно убывает с ростом концентрации модификаторов в тем большей степени, чем выше содержание этиленгликоля в них. Величина прочности при растяжении при введении малых количеств модификаторов с малым (1 или 2 единицы) содержанием этиленгликоля увеличивается, достигая максимума при 10 масс. ч., после чего начинает монотонно снижаться. Для композиций, содержащих большее (7 единиц) количество этиленгликоля, максимум на концентрационной зависимости прочности не проявляется, а имеет место монотонное и довольно быстрое снижение величины прочности с увеличением концентрации модификатора. В случае модуля упругости экстремальная зависимость параметра от концентрации наблюдается для всех модификаторов. Деформация при разрыве монотонно возрастает с увеличением концентрации модификатора с тем большей скоростью, чем выше содержание этиленгликоля в последнем. Показано, что модифицированные системы по величине адгезионной прочности при сдвиге превосходят базовую смолу ЭД-20 более, чем в 2 раза. Исходя из наблюдаемой тенденции изменения свойств, сделан вывод об антипластифицирующем действии сравнительно небольших добавок ди[1-(2-глицидилоксиэтокси) этилового] эфира полиэтиленгликоля на полимерную матрицу, образованную отвержденной смолой ЭД-20.

Ключевые слова: эпоксидно-диановая смола ЭД-20, модификация, ди[1-(2-глицидилоксиэтокси) этиловый] эфир полиэтиленгликоля, температура стеклования, деформационно-прочностные свойства, адгезионные характеристики, антипластификация.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов [1–3]. Их применение в различных областях народного хозяйства даёт значительный экономический эффект. Объем мирового рынка композитов в 2021 году составил 12,1 млн тонн, согласно последним данным JEC [4]. В 2021 году объем производства европейских композитов вырос на 18,3 % (что несколько выше общемировых показателей) и составил почти 3 млн тонн. Доля Европы на мировом рынке композитов составляет около 25 %, как и доля США. Азиатский рынок в настоящее время занимает около 50 % мирового производства. В объеме выражении наибольшая доля производства композитов (более 50 %) приходится на транспортный сектор.

Среди полимерных матриц с экологической точки зрения более желательными для использования в ПКМ являются термопласты, однако высокая вязкость расплава и стоимость сырья являются основными ограничениями их массового применения. Термопласты требуют дорогостоящих технологий обработки, при которой используются высокие температуры (470...670 К) и давление для реализации



процесса инфильтрации и оптимального уплотнения. Реактопласты обладают низкой вязкостью, что делает их идеальными для недорогой обработки, удобной пропитки армирующих волокон, поэтому они являются наиболее распространенными. Потребление ПКМ по типу полимерной матрицы в мире оценивается следующим образом: 67 % – реактопласты; 33 % – термопласты.

Термореактивные полимерные материалы имеют низкую стоимость и обладают высокими эксплуатационными свойствами. Среди них наиболее часто применяются полиэфирные смолы и гибриды (например, винилэфирные смолы), на долю которых приходится 67 % от мирового производства термореактивных смол, 22 % приходится на эпоксидные смолы, а остальные 11 % – на другие типы смол (фенольные, полиимидные, цианатные, полиуретановые, кремнийорганические). По данным источника [5, 6], общемировое производство термореактивных смол в 2017 г. составило ~8,26 млн т. В России более 100 предприятий занимаются производством полимерных композиционных материалов, 61 из которых – средние и крупные предприятия, где, по различным оценкам, работают более 30 тыс. человек [5]. Производство ПКМ увеличивается, но не такими высокими темпами, как в США, Европе или Азии. Так, потребление композиционных материалов на душу населения колеблется в мире между 4 и 10 кг, в России данный показатель на 2019 г. составил ~0,5 кг (в 2013 г. было 0,3 кг). В 2019 г. объем российского рынка ПКМ достиг показателя в 57,9 млрд руб. в стоимостном выражении и >70 тыс. т в натуральном выражении, что практически в 2,5 раза больше, чем в 2013 г. Сегодня доля российских компаний в мировом производстве композитов составляет около 1 %, а сама отрасль является крайне импортозависимой [7]. Подпрограмма по развитию производства традиционных и новых материалов, к которым относятся и композитные материалы, включена в госпрограмму развития промышленности РФ. А утвержденная Минпромторгом «дорожная карта» предполагает объемы финансирования за счет федерального бюджета в размере 30,5 млрд рублей. Одним из целевых показателей этой программы является увеличение объема производства в композитной отрасли до 81,3 млрд рублей к 2024 году.

Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают уникальным комплексом ценных технологических и эксплуатационных свойств. Наиболее крупными отраслями-потребителями эпоксидных композитов являются электротехническая, электронная, радиотехническая, химическая промышленность, авиация, судостроение, машиностроение и строительство. Мировое производство эпоксидных смол непрерывно растет, а области применения расширяются.

На практике эпоксидные полимеры всегда модифицируют для улучшения технологических свойств, снижения стоимости, однако главная цель модификации состоит в их усилении [8–11]. Усиление предполагает, в первую очередь, повышение механической прочности, твердости, модуля упругости, износостойкости материала, т. е. степени его сопротивления внешним силовым воздействиям. Это и понятно, так как прочность любого материала определяет широту областей его практического применения. Однако, гораздо шире, чем прочность, понятие долговечности, которое определяется важнейшим эксплуатационным фактором-временем. С ним связаны длительная прочность и ползучесть, старение – изменение структуры и свойств под влиянием атмосферы и агрессивных сред. Для органических полимеров в силу их специфического строения – низкой плотности молекулярной упаковки, слабого межмолекулярного взаимодействия (а отсюда – низких значений температур стеклования и плавления) и сильно выраженных релаксационных явлений, параметры стойкости к внешним воздействиям и температуре становятся столь же важными, как и первичные силовые характеристики. Поэтому смысл понятия «усиление полимеров» включает, кроме механического упрочнения, повышение стойкости к внешним деструктивным факторам, в частности, химически и физически агрессивным средам.

В реальной технологии синтез сетчатого полимера, как уже отмечалось, практически всегда происходит в присутствии растворителей, пластификаторов, жидких каучуков и других реакционноспособных добавок, дисперсных наполнителей и пигментов, функционально-технологических добавок или в контакте с твердыми подложками разной природы (в покрытиях и клеях). Эти компоненты активно участвуют в процессе структурообразования полимера, частично изменяя химическое строение сетки, и в ещё большей степени ее топологию, плотность молекулярной упаковки, энергию межмолекулярного взаимодействия.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Одним из направлений химической модификации эпоксидных смол является введение активных разбавителей [12–17], к которым предъявляются следующие требования:

- не должны выделяться в виде отдельной фазы (в результате кристаллизации, выпотевания, расслоения) в конечной композиции при хранении;
- не должны взаимодействовать с основной эпоксидной смолой при нормальных условиях хранения;
- должны отверждаться при скорости реакции, близкой к скорости отверждения базовых эпоксидных смол;
- не должны значительно снижать температуру стеклования отвержденной полимерной матрицы;
- их использование не должно приводить к удорожанию эпоксидной композиции.

Добавление активных разбавителей в связующие, клеи, краски, покрытия, компаунды, герметики снижает их вязкость, повышает эластичность, технологичность при пропитке волокнистых и дисперсных наполнителей для ПКМ, огнестойкость, гидрофобные и другие значимые свойства основного эпоксидного олигомера. Количество добавляемого активного разбавителя составляет от 5 до 25 масс.ч. на 100 масс.ч базовых эпоксидных смол.

В 2018 г. объем мирового рынка активных разбавителей из эпоксидных олигомеров составил, по различным данным, от 800 до 900 млн долл. США. Регионы-лидеры по промышленному производству данных продуктов расположились в следующем порядке: азиатско-тихоокеанский регион, Северная Америка, Европа. В ближайшее время среднегодовой темп роста глобального рынка активных разбавителей прогнозируется на уровне 6 %. Среди различных областей применения данных реагентов лидирует производство лакокрасочных покрытий, далее следует изготовление ПКМ; третья по значимости сфера применения – производство клеев и герметиков.

Наиболее важными отраслями для конечного потребления активных разбавителей являются строительство, автомобилестроение, электротехника и электроника, ветроэнергетика, т. е. там где находят применение основные ЭС.

Изучением влияния активных разбавителей на свойства эпоксидных систем занимаются многие компании и научные коллективы [7, 18–20]. Так, в работе [21], приведен процесс изготовления стеклопластиковых труб на эпоксидной матрице. В качестве отверждающего агента в данном исследовании использовали метилтетрагидрофталевоый ангидрид. В состав полимерной композиции также были включены инициатор (бензилтриэтиламмоний хлорид) и активный разбавитель (диглицидиловый эфир бутандиола). Добавление последнего позволило гомогенизировать смесь при температуре 303 К и эффективно снизить вязкость связующего, что улучшило пропитку волокнистого наполнителя. Благодаря введению активного разбавителя удалось также повысить содержание инициатора в системе до 5,5 % (по массе), что позволило сократить продолжительность отверждения. Добавление 10 % (по массе) диглицидилового эфира бутандиола привело к незначительному снижению температуры стеклования – с 399 до 392 К. В результате получены трубы высокого качества. Наибольшей разбавляющей способностью обладают моноэпоксидные разбавители. Кроме того, они, как правило, повышают жизнеспособность композиций, улучшают их смачивающую способность и дают возможность увеличить количество вводимого наполнителя. В то же время моноэпоксидные разбавители отличаются повышенными летучестью и токсичностью, что в значительной мере ухудшают санитарно-гигиенические и экологические условия работы с композициями, в которых они присутствуют.

Одним из типов активных разбавителей эпоксидных олигомеров являются алифатические эпоксидные смолы (АЭС). Отечественные марки данных продуктов следующие: ДЭГ-1, ТЭГ-1, МЭГ-2, ЭЭТ-1, ТЭГ-17, ДЭГ-19. Однако в настоящее время промышленно производится только продукт ДЭГ-1. Молекулы перечисленных АЭС содержат от 3 до 9 % гидроксильных групп и легко совмещаются с используемыми в качестве основного олигомера эпоксидиановыми смолами, которые также содержат гидроксильные группы. В процессе смешения компонентов термореактивных эпоксидных систем молекулы олигомерных активных разбавителей встраиваются между цепными молекулами основной эпоксидной смолы, создавая тем самым пластифицирующий эффект. При этом происходит как увеличение расстояния между макромолекулами, так и снижение взаимодействия полярных групп, что приводит к повышению сегментальной подвижности цепных молекул. В процессе отверждения эпоксидные и гидроксильные группы главной смолы и активного разбавителя реагируют с различными функциональными группами отвердителей. В результате образуется единая пространственно-сшитая сетка ковалентных химических связей. В случае применения АЭС в качестве активного разбавителя данная структура подобна структуре привитых сополимеров.

Несмотря на наличие на рынке в последнее время большого количества активных разбавителей, не прекращаются работы по получению новых соединений, позволяющих обеспечить более высокий

где ΔE_i^* – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в величину эффективной молярной энергии когезии;
 N_A и ΔV_i – собственный (ван-дер-ваальсов) объем повторяющегося звена полимера, складывающийся из инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов отдельных атомов, входящих в это звено. Молекулярную массу участка цепи между узлами химической сетки (M_c) рассчитывали по величине равновесной ползучести, измеренной при температуре $T = T_c + 50$ К, по формуле:

$$M_c = 3\rho RT\varepsilon_o/\sigma_o,$$

где R – универсальная газовая постоянная;
 T – абсолютная температура;
 ε_o – равновесная деформация;
 σ_o – постоянное приложенное напряжение;
 ρ – плотность полимера.

Плотность узлов химической сетки (n_c) рассчитывали по формуле:

$$n_c = \rho / M_c$$

Как видно из данных табл. 2, все отвержденные смолы на основе винилокса при температуре ($T_{исп}$) испытания (295 ± 2 К) существенно уступают смоле ЭД-20 по величине прочности σ_p и модуля E , однако превосходят ее по величине деформации ε_p . Это можно объяснить тем обстоятельством, что полимер на основе смолы ЭД-20 имеет температуру стеклования $T_c \gg T_{исп}$ (т. е. при $T_{исп}$ полимер находится в стеклообразном состоянии), тогда как для смол на основе винилокса, наоборот, $T_c \ll T_{исп}$ (т. е. при $T_{исп}$ образцы на основе этих смол, отвержденных по режимам I и II, находятся в высокоэластическом состоянии).

Таблица 2 – Свойства эпоксидных полимеров¹⁾

Марка смолы	σ_p , МПа	ε_p , %	E , МПа	τ_v , МПа	$\sigma_{отр}$, МПа	$\tau_{жел}$, ч	T_c , К
ЭС-1	0,6 / 1,2 ²⁾	22,3 / 46,4	1,5 / 4,1	2,2 / 3,3	1,9 / 2,2	6,75	251 / 254
ЭС-2	0,5 / 0,9	14,8 / 28,9	1,2 / 3,0	1,8 / 2,3	1,2 / 1,9	9,67	239 / 243
ЭС-3	0,1 / 0,3	12,1 / 18,7	0,7 / 1,3	0,4 / 0,6	0,9 / 1,4	11,67	221 / 226
ЭД-20	61,3 / 72,3	6,0 / 6,3	1 100 / 1 200	15,8 / 16,3	31,2 / 38,1	0,67	327 / 381

Примечание: ¹⁾ отвердитель УП-583Д; ²⁾ до черты – образцы, отвержденные по режиму I, после черты – по режиму II.

Из табл. 2 также следует, что параметры σ_p , E , T_c , τ_v и $\sigma_{отр}$ для смол на основе этиленгликоля закономерно снижаются по мере увеличения содержания звеньев этиленгликоля. Это связано с тем, что смола обогащается менее теплостойкой компонентой. Из табл. 2 видно также, что после термообработки (режим II) для всех исследованных смол величины σ_p и E возрастают, что обусловлено увеличением плотности поперечного сшивания за счет большей глубины превращения реакционноспособных групп (α). Так, для смолы ЭД-20 α составляет 84,2 и 89,1 % соответственно при отверждении по режимам I и II, для смолы ЭС-1 – 85,9 и 92,2 %. Композиции на основе винилокса характеризуются большей жизнеспособностью (величина $\tau_{жел}$ для них выше) по сравнению со смолой ЭД-20. Обращаясь вновь к табл. 2, отметим, что если для композиции на основе смолы ЭД-20 адгезионная прочность при отрыве ($\sigma_{отр}$) и, особенно, сдвиге (τ_v) намного ниже, чем когезионная прочность (σ_p), то для ЭП на основе винилокса в большинстве случаев адгезионная прочность больше когезионной. Причину такого различного поведения разных смол можно объяснить следующим образом. Как известно, на границе склеивания между субстратом и полимером образуются переходные (граничные) слои, более прочные, чем когезионная прочность полимера [25]. Если принять толщину переходного слоя порядка $3 \cdot 10^{-7}$ м [26], то при оптимальной толщине клеяющего шва около $2 \cdot 10^{-5}$ м, получаем долю переходных слоев относительно толщины шва ~3 %. Поскольку перед склеиванием поверхность металла подвергается механической обработке (абразивное шлифование), и при этом оптимальная глубина шероховатостей составляет около $5,5 \cdot 10^{-6}$ м, то фактическая доля поверхностных граничных слоев будет существенно выше, чем 3 %.

Добавление в эпоксидную смолу ЭД-20 производных винилокса оказывает значительное влияние на теплостойкость и комплекс деформационно-прочностных и адгезионных характеристик. Из рис. 1 видно, что температура стеклования монотонно убывает с ростом концентрации модификаторов в тем большей степени, чем выше содержание этиленгликоля в них. Так, при введении 10 масс. ч. модифицирующих добавок T_c снижается на 8, 14 и 25 К соответственно для смол ЭС-1, ЭС-2 и ЭС-3.

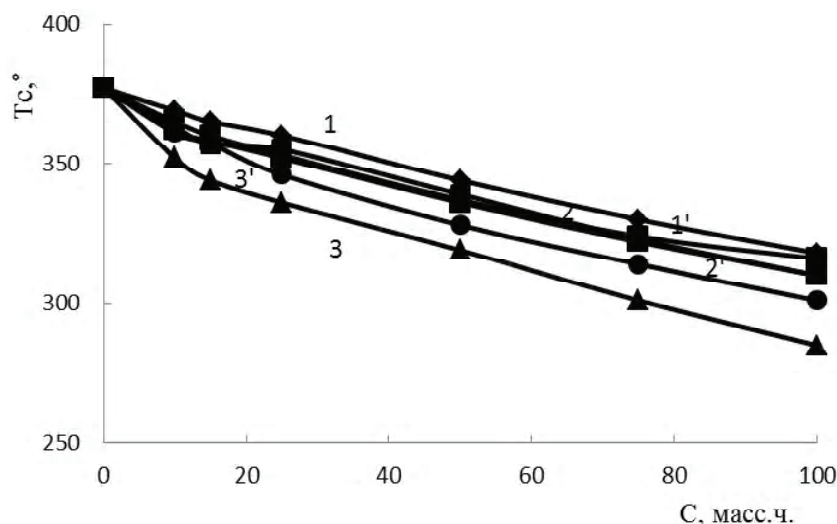


Рисунок 1 – Зависимость температуры стеклования (T_c) от содержания (C) модификаторов ЭС-1 (1), ЭС-2 (2, 2') и ЭС-3 (3) в смоле ЭД-20. Образцы отверждены по режиму II. Кривые 1' – 3' соответствуют аналитической зависимости $T_c = (T_c v)_{\text{ЭД-20}} + (T_c v)_{\text{мод}}$.

Характер изменения теплостойкости исследуемых систем достаточно хорошо описывается аналитической зависимостью $T_{\text{ск}} = T_{\text{с эд-20}} v_{\text{эд-20}} + T_{\text{с мод}} v_{\text{мод}}$, где $T_{\text{ск}}$ – температура стеклования модифицированного композита, $T_{\text{с эд-20}}$ и $T_{\text{с мод}}$ – соответственно температуры стеклования полимеров на основе немодифицированной смолы ЭД-20 и исходных модификаторов; $v_{\text{эд-20}}$ и $v_{\text{мод}}$ – соответственно массовые доли полимеров на основе немодифицированной смолы ЭД-20 и исходных модификаторов. Наибольшее совпадение экспериментальных и расчетных данных наблюдается для композитов, содержащих смолу ЭС-2, которая содержит две единицы этиленгликоля. Наименьшее – для смолы ЭС-3, содержащей семь единиц этиленгликоля. В последнем случае экспериментальные значения существенно ниже, чем расчетные. Это может быть связано с тем, что аналитическая зависимость описывает поведение полностью совместимых компонентов смеси, а при использовании смолы ЭС-3, по видимому, имеет место микрорасслоение системы из-за существенного различия в параметрах растворимости (табл. 1) смол ЭД-20 и ЭС-3 (соответственно 20,9 и 18,3 (МДж/м³)^{0,5}).

Величина прочности при растяжении при введении малых (до 10 масс. ч.) количеств модификаторов ЭС-1 и ЭС-2 растет (рис. 2, кривые 1 и 2), достигая максимума, после чего начинает монотонно снижаться. Для композиций, содержащих смолу ЭС-3, максимум на зависимости σ_p -С не проявляется (кривая 3), а имеет место монотонное и довольно быстрое снижение величины прочности с увеличением концентрации модификатора. При этом аналитическая зависимость, рассчитанная с учетом аддитивного вклада в прочность каждого компонента композита, описывается монотонно убывающей кривой (кривая 2').

В случае модуля упругости экстремальная зависимость параметра от концентрации наблюдается для всех модификаторов (рис. 3). Максимум E проявляется при содержании добавки около 25 масс. ч., т. е. при большей концентрации, чем это имеет место для показателя σ_p . Интенсивность максимума E зависит от содержания этиленгликоля в смоле на основе винилокса. С увеличением количества этиленгликоля максимум E уменьшается по интенсивности и смещается в сторону больших концентраций. Отметим при этом, что, как и в случае прочности, аналитическая зависимость E -С представляет собой (рис. 3, кривая 2') монотонно убывающую кривую.

Зависимости деформации ϵ_p от концентрации C (рис. 4) имеют вид монотонно возрастающих кривых с тем большей скоростью (при $C \geq 20$ масс. ч.), чем выше содержание этиленгликоля в модификаторе. В результате при концентрации добавки 100 масс. ч. на 100 масс. ч. ЭД-20 достигается деформация 14, 63 и 120 % соответственно для смол ЭС-1, ЭС-2 и ЭС-3. Очевидно, что большая

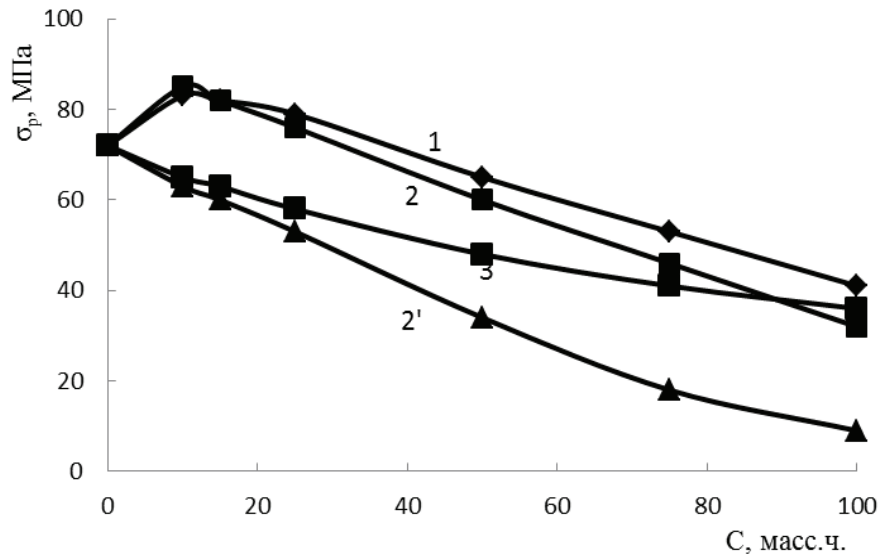


Рисунок 2 – Зависимость прочности при растяжении (σ_p) от содержания (C) модификаторов ЭС-1 (1), ЭС-2 (2) и ЭС-3 (3) в смоле ЭД-20. Образцы отверждены по режиму II. Кривая 2¹ соответствует аналитической зависимости $\sigma_p = (\sigma_p \nu)_{\text{ЭД-20}} + (\sigma_p \nu)_{\text{мод}}$.

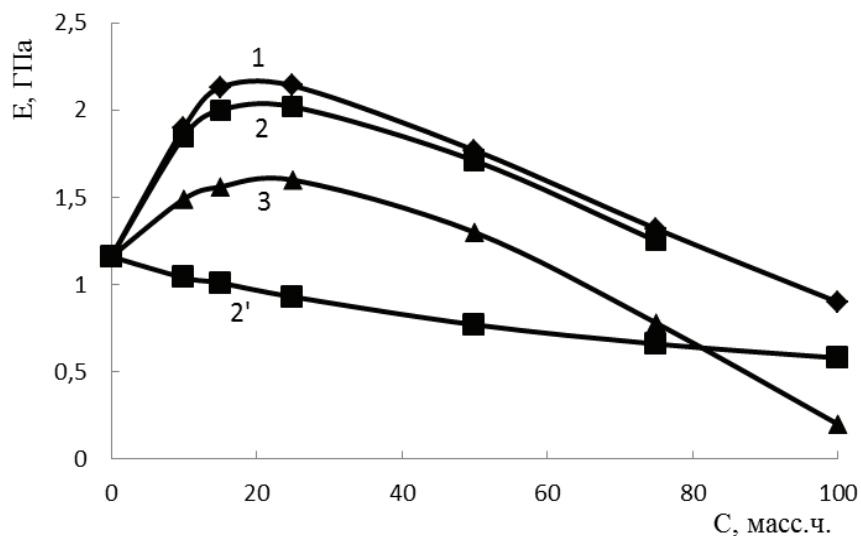


Рисунок 3 – Зависимость модуля упругости (E) от содержания (C) модификаторов ЭС-1 (1), ЭС-2 (2) и ЭС-3 (3) в смоле ЭД-20. Образцы отверждены по режиму II. Кривая 2¹ соответствует аналитической зависимости $E = (E \nu)_{\text{ЭД-20}} + (E \nu)_{\text{мод}}$.

деформационная способность композитов, содержащих смолу с большим количеством этиленгликоля, может быть связана с формированием более редкой химической сетки вследствие меньшей концентрации в них эпоксидных групп (табл. 1). Следует отметить также, что в диапазоне концентраций модификатора $0 < C < 15$ масс.ч. деформация ϵ_p не только не растет, а, наоборот, незначительно снижается. Исходя из наблюдаемой тенденции изменения свойств в диапазоне концентраций смол на основе винилокса 10–20 масс. ч. (уменьшение ϵ_p и T_c и, наоборот, увеличение σ_p и E), можно говорить об антипластифицирующем действии сравнительно небольших добавок смол на основе винилокса на полимерную матрицу, образованную отвержденной смолой ЭД-20. Этот эффект в целом не является неожиданным, поскольку эти смолы соответствуют критериям, предъявляемым к антипластификаторам. Согласно [27], антипластификаторы должны хорошо совмещаться с полимерной матрицей (в нашем случае об этом свидетельствует близость параметров растворимости смол, образующих смесь), иметь полярные атомы (в нашем случае это кислород), не менее двух циклов (в исследуемых смолах это, очевидно, два оксирановых цикла), стекловаться выше 223 К (это условие

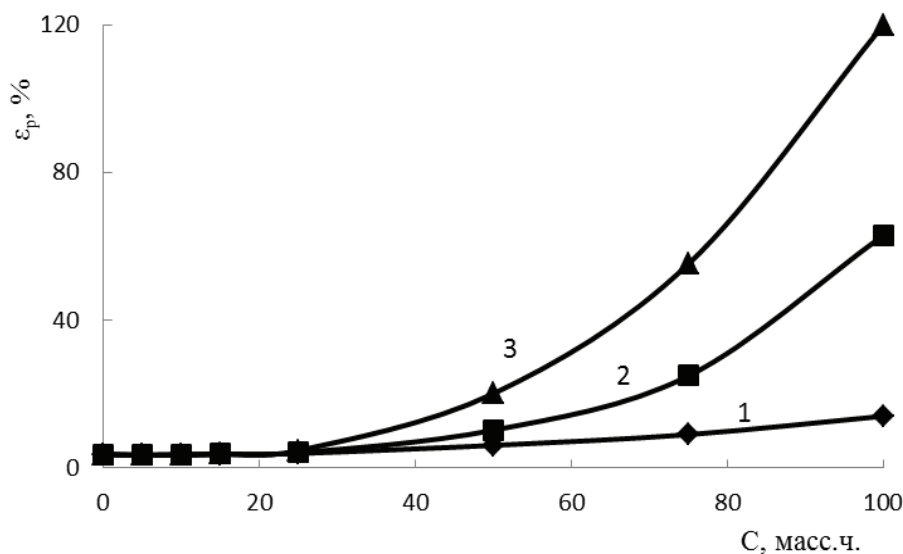


Рисунок 4 – Зависимость деформации при разрыве (ϵ_p) от содержания (C) модификаторов ЭС-1 (1), ЭС-2 (2) и ЭС-3 (3) в смоле ЭД-20. Образцы отверждены по режиму II.

для смол на основе винилокса, как видно из табл. 2, также соблюдается). Для ЭС-3 эффект антипластификации выражен в наименьшей степени, поскольку для нее T_c близка к 223 К и самое большое различие в значениях параметров растворимости со смолой ЭД-20.

На концентрационных зависимостях адгезионной прочности (рис. 5 и 6) также проявляются максимумы, положение и интенсивность которых зависят от содержания этиленгликоля в смоле. Наименее интенсивные максимумы $\sigma_{отр}$ и τ_v наблюдаются для смолы ЭС-3. В случае параметра τ_v наибольший максимум имеет смесь смол ЭПС-1 и ЭД-20. В случае показателя $\sigma_{отр}$ максимумы для смол ЭС-1 и ЭС-2 близки как по абсолютному значению, так и по соотношению компонентов смеси (от 30 до 60 масс. ч. добавки модификаторов). При этом для смеси смол на основе ЭС-1 максимальная величина τ_v превосходит аналогичный параметр для базовой смолы ЭД-20 более, чем в 2 раза, а $\sigma_{отр}$ – в 1,3 раза для смолы ЭС-1 и 1,4 раза для смолы ЭС-2.

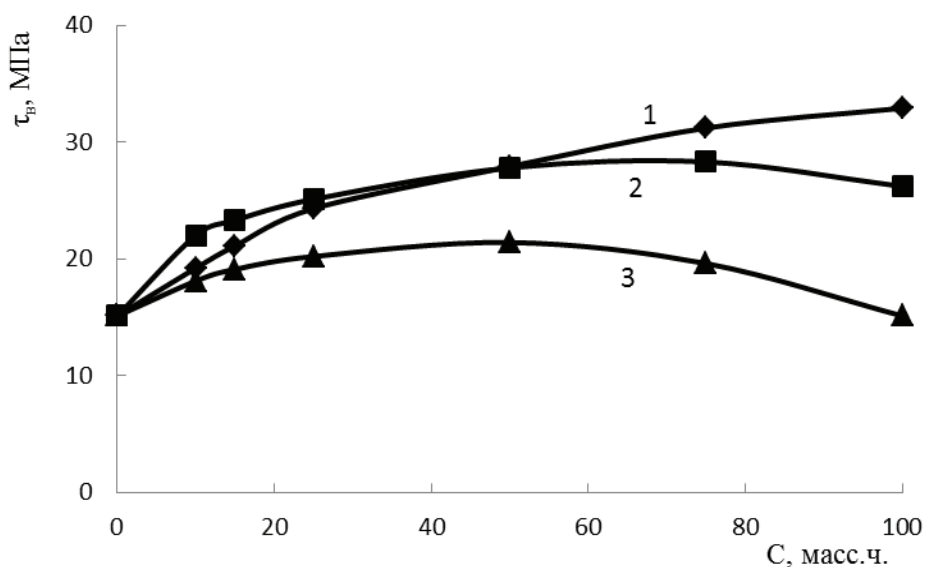


Рисунок 5 – Зависимость прочности при сдвиге (τ_v) от содержания (C) модификаторов ЭС-1 (1), ЭС-2 (2) и ЭС-3 (3) в смоле ЭД-20. Образцы отверждены по режиму II.

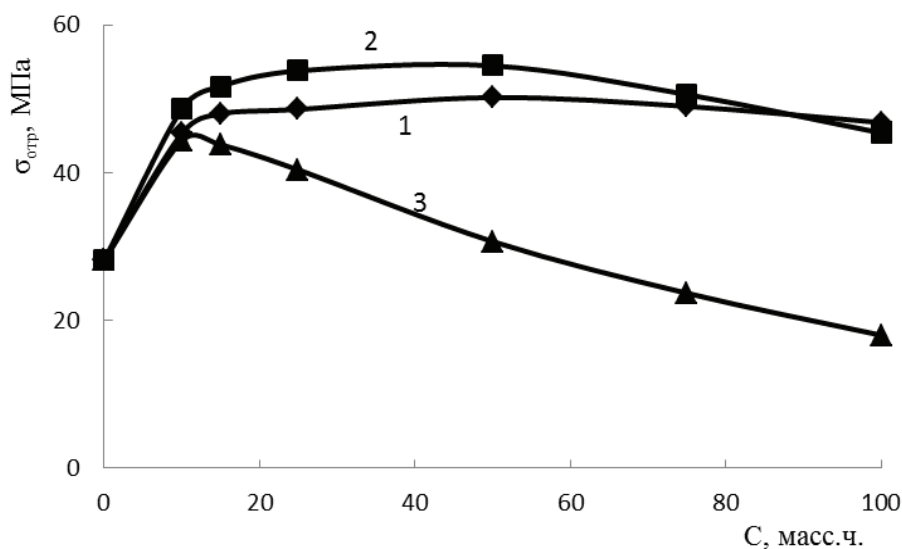


Рисунок 6 – Зависимость прочности при отрыве ($\sigma_{отр}$) от содержания содержания (С) модификаторов ЭС-1 (1), ЭС-2 (2) и ЭС-3 (3) в смоле ЭД-20. Образцы отверждены по режиму П.

ВЫВОДЫ

В широком интервале концентраций исследовано влияние ди[1-(2 глицидилоксиэтокси) этиловых] эфиров полиэтиленгликоля с разным содержанием этиленгликоля на физико-механические и адгезионные свойства полимерных материалов на основе промышленной эпоксидно-диановой смолы ЭД-20. Методом термомеханического анализа установлено, что температура стеклования исследуемых композитов монотонно убывает с ростом концентрации модификаторов. Эффект проявляется в том большей степени, чем выше содержание этиленгликоля в модифицирующей добавке. Показано, что прочность при растяжении при введении малых количеств модификаторов с малым (1 или 2 единицы) содержанием этиленгликоля увеличивается, достигая максимума при 10 масс.ч., после чего начинает монотонно снижаться. Для композиций, содержащих большее количество этиленгликоля (7 единиц), максимум на концентрационной зависимости прочности не проявляется, а имеет место монотонное и довольно быстрое снижение величины прочности с увеличением концентрации модификатора. В случае модуля упругости экстремальная зависимость параметра от концентрации наблюдается для всех модификаторов. Деформация при разрыве монотонно возрастает с увеличением концентрации модификатора с тем большей скоростью, чем выше содержание этиленгликоля в последнем. Исходя из наблюдаемой тенденции изменения свойств в диапазоне концентраций модификатора от 10 до 20 масс.ч. (уменьшение деформации при разрыве и температуры стеклования и, наоборот, увеличение прочности при растяжении и модуля упругости), сделан вывод об антипластифицирующем действии сравнительно небольших добавок ди[1-(2 глицидилоксиэтокси) этилового] эфира полиэтиленгликоля на полимерную матрицу, образованную отвержденной смолой ЭД-20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пактер, М. К. Физико-химическая характеристика отечественных эпоксидно-диановых смол / М. К. Пактер, А. И. Кузаев, Е. П. Яровая. – Текст : непосредственный // Пластические массы. – 1982. – № 5. – С. 45–47.
2. Справочник по композиционным материалам : в 2-х книгах : книга 1 / под редакцией Дж. Любина ; перевод с английского А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта ; под редакцией Б. Э. Геллера. – Москва : Машиностроение, 1988. – 448 с. – ISBN 5-217-00225-5 (в пер.). – Текст : непосредственный.
3. Мошинский, Л. Я. Отвердители для эпоксидных смол / Л. Я. Мошинский, Э. С. Белая. – Серия Эпоксидные смолы и материалы на их основе. – Обзорная информация. – Москва : НИИТЭХИМ, 1983. – 38 с. – Текст : непосредственный.
4. Кочергин, Ю. С. Сравнительное исследование эпоксидных смол от разных производителей / Ю.С. Кочергин, В. В. Золотарева, В. Д. Малыгина. – Текст : непосредственный // Товароведение продовольственных товаров. – 2023. – № 5 (226). – С. 260–271.
5. Еселев, А. Д. Современное состояние работ в области эпоксидных смол и отвердителей для клеев / А. Д. Еселев. – Текст : непосредственный // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – № 8. – С. 17–20.

6. Амирова, Л. М. Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров / Л. М. Амирова, М. Н. Ганиев, Р. Р. Амиров. – Казань : Новое Знание, 2002. – 167 с. – ISBN 5-89347-143-1. – Текст : непосредственный.
7. Improved impact strength of epoxy by the addition of functionalized multiwalled carbon nanotubes and reactive diluent / W. Marcos da Silva, H. Ribeiro, Neves J. Cardoso [et al.]. – Текст : непосредственный // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – Volume 132(39). – P. 1–12. – DOI: 10.1002/APP.42587.
8. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. – Москва : Энергия, 1973. – 416 с. – Текст : непосредственный.
9. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с. – ISBN 5-12-001431-3. – Текст : непосредственный.
10. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Казань : Издательство ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с. – ISBN 5-94259-143-1. – Текст : непосредственный.
11. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты / под редакцией Ю. К. Годовского ; перевод с английского / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг. – Москва : Химия, 1979. – 440 с. – Текст : непосредственный.
12. Головкин, П. В. Влияние типа активного разбавителя на защитные свойства эпоксидных покрытий / П. В. Головкин, Н. П. Короткова, И. И. Потапочкина. – Текст : непосредственный // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 6. – С. 18–21.
13. Акулиничева, А. А. Выбор монофункционального активного разбавителя для модификации свойств эпоксидной системы / А. А. Акулиничева, Н. П. Короткова, А. О. Стюнина. – Текст : непосредственный // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2020. – № 4. – С. 38–40.
14. Композиционные материалы: свойства полимерной матрицы на основе эпоксидной смолы и моноэпоксидного разбавителя – глицидилового эфира п-трет-бутилфенола / М. Н. Махин, А. В. Терехов, Г. С. Дмитриев [и др.]. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 2018. – Том 91, № 5. – С. 749–754.
15. Влияние активного разбавителя на реокинетику терлостойкого связующего на основе полифункционального эпоксидного олигомера / А. Ю. Зарубина, В. С. Кожевников, А. Н. Трофимов [и др.]. – Текст : непосредственный // Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова. – 2013. – Том 8, № 4. – С. 99–10.
16. Влияние разбавителей на кинетику объемной усадки и напряжений при отверждении эпоксидиановых олигомеров / А. Н. Трофимов, Н. В. Апексимов, И. Д. Симонов-Емельянов [и др.]. – Текст : непосредственный // Тонкие химические технологии. – 2016. – Том 11, № 6. – С. 103–107.
17. Кочергин, Ю. С. Влияние активных разбавителей на свойства эпоксидно-тиоколовых клеевых композиций / Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко. – Текст : непосредственный // Клеи. Герметики, Технологии. – 2014. – № 1. – С. 30–33.
18. Li, Y. A study on the reactive diluent for the solvent-free epoxy anticorrosive coating / Y. Li, B. Li, W. Chen. – Текст : непосредственный // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2014. – Volume 6, No. 7. – P. 2466–2469.
19. Influence of a long-side-chain-containing reactive diluent on the structure and mechanical properties of UV-cured films / L. Shen, Y. Wang, Q. Zhao [et al.]. – Текст : непосредственный // Polymer International. – 2016. – Volume 65. – P. 1150–1156.
20. Ali, M. Experimental Modeling of the Cure Behavior of a Formulated Blend of DGEBA Epoxy and C12-C14 Glycidyl Ether as a Reactive Diluent / M. Ali, A. Hammami. – Текст : непосредственный // Polymer Composites. – 2005. – Volume 26 (5). – P. 593–603. – DOI: 10.1002/pc.20131.
21. Influence of a reactive diluent on curing kinetics, Internal Curing Process, and Mechanical Performance of Filament Wound Glass Fiber-Reinforced Epoxy Composite Pipes / H. A. Flores, M. A. Ayude, C. C. Riccardi [et al.]. – Текст : непосредственный // Polymer Engineering and Science. – 2019. – Volume 59, No 2. – P. 344–354.
22. Малкин, А. Я. Методы измерения механических свойств полимеров / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига. – Москва : Химия, 1978. – 336 с. – Текст : непосредственный.
23. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – Москва : Химия, 1983. – 248 с. – Текст : непосредственный.
24. Аскадский, А. А. Лекции по физико-химии полимеров / А. А. Аскадский. – Москва : МГУ, 2001. – 220 с. – ISBN 5-8279-0014-1. – Текст : непосредственный.
25. Матсуока, С. Множественные переходы в поликарбонате / С. Матсуока, И. Ишида // Переходы и релаксационные явления в полимерах : сборник статей ; составитель Р. Ф. Бойер ; перевод с английского Г. П. Андриановой, Ю. Н. Панова ; под редакцией А. Я. Малкина. – Москва : Мир, 1968. – 384 с. – С. 285–299. – Текст : непосредственный.
26. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – Москва : Химия, 1991. – 260 с. – ISBN 5-7245-0453-7. – Текст : непосредственный.
27. Jackson, W. Antiplasticization. II. Characteristics of antiplasticizers / W. Jackson, J. Coldwell. – Текст : непосредственный // Journal of Applied Polymer Science. – 1967. – Volume 11, No 2. – P. 211–227.

Получена 26.12.2023

Принята 26.01.2024

YURIY KOCHERGIN ^a, VICTORIA ZOLOTAREVA ^a, NINA NEDOLYA ^b
PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY-DIANE RESIN,
MODIFIED DI[1-(2-GLYCIDYLOXYETHOXY) ETHYL] POLYETHYLENE
GLYCOL ETHER

^a FSBEI HE «Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky», Russian Federation, Donetsk People's Republic, Donetsk; ^b Irkutsk Institute of Chemistry named after A. E. Favorsky SB RAS, Russian Federation, Irkutsk

Abstract. The effect of di[1-(2 glycidyloxyethoxy) ethyl] polyethylene glycol ether with different ethylene glycol content on the physico-mechanical and adhesive properties of composite materials based on industrial epoxy resin ED-20 was studied in a wide range of concentrations. It was found that the glass transition temperature monotonically decreases with increasing concentration of modifiers to a greater extent, the higher the ethylene glycol content in them. The tensile strength value increases with the introduction of small amounts of modifiers with a small (1 or 2 units) ethylene glycol content, reaching a maximum at 10 wt. h., after which it begins to decrease monotonously. For compositions containing a larger (7 units) amount of ethylene glycol, the maximum strength concentration dependence does not manifest itself, but there is a monotonous and rather rapid decrease in the strength value with an increase in the concentration of the modifier. In the case of the elastic modulus, the extreme dependence of the parameter on the concentration is observed for all modifiers. The deformation at rupture monotonically increases with increasing concentration of the modifier at a higher rate, the higher the ethylene glycol content in the latter. It is shown that the modified systems exceed the base resin ED-20 by more than 2 times in terms of adhesive shear strength. Based on the observed trend of changing properties, the conclusion is made about the antiplasticizing effect of relatively small additives of di[1-(2 glycidyloxyethoxy) ethyl] polyethylene glycol ether on the polymer matrix formed by the cured resin ED-20.

Keywords: epoxy-diane resin ED-20, modification, di[1-(2 glycidyloxy ethoxy) ethyl] polyethylene glycol ether, glass transition temperature, deformation and strength properties, adhesive properties, antiplasticization.

Кочергин Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры товароведения ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: технология и физико-механика полимерных композиционных материалов.

Золотарёва Виктория Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского». Научные интересы: товароведение полимерных и композиционных материалов.

Недоля Нина Алексеевна – доктор химических наук, профессор; ведущий научный сотрудник Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН. Научные интересы: химия гетероциклических соединений.

Kochergin Yuriy – D. Sc. (Eng.), Professor, Commodity Science Department, FSBEI HE «Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky». Scientific interests: chemistry, technology, physico-mechanics of polymer and composite materials.

Zolotareva Victoria – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Commodity Science Department, FSBEI HE «Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky». Scientific interests: merchandising of polymeric and composite materials.

Nedolya Nina – D. Sc. (Chemical), Professor; leading researcher at the Irkutsk Institute of Chemistry named after A. E. Favorsky SB RAS. Scientific interests: chemistry of heterocyclic compounds.